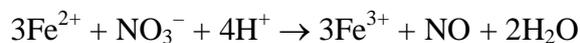


Задача 12. Определение железа

Решение

1. Окислитель способен превратить Fe(II) в Fe(III) только тогда, когда окислительно-восстановительный потенциал соответствующей пары выше, чем пары Fe(III)/Fe(II). Таким образом, можно использовать все окислители, перечисленные в таблице, кроме I₂:



$$2. \text{ a) } \text{Fe}(\text{OH})_6^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_5(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+ \quad K_a = \frac{[\text{Fe}(\text{OH})_5(\text{OH})^{2+}][\text{H}^+]}{[\text{Fe}(\text{OH})_6^{3+}]} = 6.3 \cdot 10^{-3}$$

$[\text{Fe}(\text{OH})_6^{3+}]$ (далее обозначаемый как $[\text{Fe}^{3+}]$) + $[\text{Fe}(\text{OH})_5(\text{OH})^{2+}]$ (далее обозначаемый как $[\text{Fe}(\text{OH})^{2+}]$) = $c(\text{Fe}) = 0.010 \text{ M}$

$$[\text{Fe}(\text{OH})^{2+}] = [\text{H}^+] = x$$

Отсюда

$$6.3 \cdot 10^{-3} = \frac{x^2}{0.01 - x} \Rightarrow x = 5.4 \cdot 10^{-3} \text{ M} = [\text{H}^+] \Rightarrow \text{pH} = 2.3$$

Примечание. В этом случае упрощенная формула расчета $[\text{H}^+]$ как $\sqrt{K_a c}$, дающая величину pH, равную 2.1, неприменима, поскольку константа диссоциации $[\text{Fe}(\text{OH})_6^{3+}]$ велика, и значением x в знаменателе нельзя пренебречь по сравнению с c .

$$\text{b) } K_{sp} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 6.3 \cdot 10^{-38};$$

$$[\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}(\text{OH})^{2+}] = c(\text{Fe}) = 0.010;$$

$$K_a = \frac{[\text{Fe}(\text{OH})^{2+}][\text{H}^+]}{[\text{Fe}^{3+}]} \Rightarrow [\text{Fe}(\text{OH})^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}] \frac{K_a}{[\text{H}^+]} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]\beta, \text{ где } \beta = \frac{K_a}{K_w} = 6.3 \cdot 10^{11} \text{ и } K_w =$$

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \cdot 10^{-14}.$$

Из приведенных уравнений можно получить кубическое уравнение относительно $[\text{OH}^-]$. Его можно решить итерационным способом следующим образом.

Обозначим $[\text{Fe}^{3+}] = x$, $[\text{OH}^-] = y$, тогда

$$x(1 + \beta y) = c \Rightarrow x = \frac{c}{1 + \beta y}$$

$$K_{sp} = xy^3 \Rightarrow y = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{x}} \Rightarrow \text{pH} = -\log K_w + \log y.$$

$$\text{Нулевое приближение: } y = 0 \Rightarrow x = \frac{c}{1 + \beta y} = 0.010 \text{ M} \Rightarrow y = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{x}} = 1.85 \cdot 10^{-12} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 2.27;$$

$$\text{Первая итерация: } y = 1.85 \cdot 10^{-12} \text{ M} \Rightarrow x = \frac{c}{1 + \beta y} = 0.00462 \text{ M} \Rightarrow y = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{x}} = 2.39 \cdot 10^{-12} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 2.38;$$

Вторая итерация: $y = 2.39 \cdot 10^{-12} \text{ M} \Rightarrow x = \frac{c}{1 + \beta y} = 0.00399 \text{ M} \Rightarrow y = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{x}} = 2.51 \cdot 10^{-12} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 2.40 \sim \mathbf{2.4}$. Требуемая точность достигнута.

с) Решается аналогично для $c(\text{Fe}) = 1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$. $\text{pH} = \mathbf{4.3}$ (после 4 итераций).

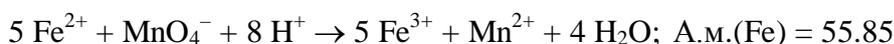
3. Определение концентрации of KMnO_4 :



$$c(\text{As}_2\text{O}_3) = 0.2483 / 0.1000 / 197.8 = 0.01255 \text{ M}$$

$$c(\text{KMnO}_4) = 0.01255 / 5 \cdot 10.00 / 12.79 \cdot 4 = 7.850 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Определение Fe(II):



$$c(\text{Fe(II)}) = 7.850 \cdot 10^{-3} \cdot 11.80 / 15.00 \cdot 5 \cdot 55.85 = 1.724 \text{ мг/мл} = 1.724 \text{ г/л}$$

$$\omega(\text{Fe(II)}) = (1.724 / 2.505) \cdot 100\% = \mathbf{68.8\%}$$

4. а) Из уравнения Нернста (при 25°C)

$$E = E^\circ + \frac{0.059}{1} \log \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]}; \quad E = 0.132 + 0.241 = 0.373 \text{ В}; \quad E^\circ = 0.364 \text{ В} \Rightarrow$$

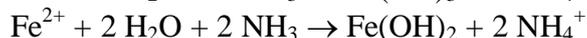
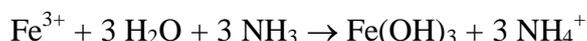
$$\log \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]} = \frac{E - E^\circ}{0.059} = 0.153 \Rightarrow \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]} = 1.42; \quad \omega(\text{Fe(II)}) = 1 / (1 + 1.42) \cdot 100\% = \mathbf{41.3\%}$$

б) Добавление аммиака предотвращает образование of HCN в кислой среде:



При добавлении винной кислоты образуются устойчивые тарتراتные комплексы Fe(III) и Fe(II). Это предотвращает протекание следующих нежелательных процессов:

(i) осаждение $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и, возможно, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ при действии NH_3 :



(ii) образование нерастворимого смешанного цианида Fe(II)-Fe(III) (берлинская лазурь, турнбуллева синь):

